

S = 1 スピンラダー物質 BIP-TENO の超強磁場磁化過程

物質系専攻 学生番号 47-146029 野村 和哉

指導教員：松田 康弘 (准教授)

キーワード：量子スピン、スピンラダー、磁化プラトー、超強磁場磁化測定

1. はじめに

スピン鎖が複数本ならんだ系は梯子のような構造をしていることから、スピンラダー系といわれる。スピン鎖が2本並んだものは2本足スピンラダー、3本並んだものは3本足スピンラダーといわれている。特に、それぞれの点が $S = 1/2$ スピンで構成されているスピンラダー系は低次元磁性体の分野でも多くの研究がなされている系のうちのひとつである。

$S = 1/2$ スピンラダー系が注目されるきっかけとなったのは、ホールドープによる超伝導発現予測と、梯子の足の偶奇で物性が異なる等の興味深い理論予測がなされたことである[1]。具体的には2、4本足などの偶数足スピンラダーでは基底状態と励起状態にエネルギーギャップ(スピンギャップ)が存在し、3、5本足などの奇数足スピンラダーではスピンギャップは存在しないと予測された。実験的にも、 $S = 1/2$ の2本足スピンラダー物質にホールドープすることにより3 GPa の高圧下で $T_c = 12$ K の超伝導が発見された[2]。また、スピンギャップに関しては2本足スピンラダー系物質である $SrCu_2O_3$ では帯磁率が0 K 付近の低温でゼロとなることからスピンギャップが存在し、一方で3本足スピンラダー物質である $Sr_2Cu_3O_5$ では0 K 付近の低温でも有限の値をもつことからスピンギャップが存在しないことが実験的にも確かめられた[3]。

上述の様な $S=1/2$ の系における多数の研究例に対し、 $S = 1$ のスピんで構成されたスピンラダー系については理論、実験ともにほとんど研究の例がない。2000年、細越らは初の $S = 1$ のスピンラダー系物質として BIP-TENO ($C_{28}H_{42}N_4O_4$: 3,3',5,5'-tetrakis(N-tert-butylaminoxy)biphenyl)の合成に成功した[4]。この物質の磁化過程は過去に非破壊型パルスマグネットを用いて行なわれている。2002年には1.7 K で50 T までの磁化測定が行なわれ、ここでは0~9 T まで磁化が現れず、基底状態は非磁性であることが明らかとなった。また、44 T 付近から飽和磁化の1/4で磁化の値が一定になる磁化プラトー(1/4 プラトー)に入ることが観測された[5]。さらに2003年には1.3 K で70 T までの磁化測定が行なわれ、66 T 近傍で1/4 プラトーの終わりが観測された[6]。厳密対角化による数値計算では、さらに高磁場領域において1/2、3/4 プラトーが出現し、そして飽和に至るという予測がなされている[6]。 $S = 1$ のスピンラダー系物質の飽和までの磁化過程を実験的に示した例は未だになく、この物質の飽和までの磁化過程を明らかにすることは低次元磁性体の研究において非常に重要である。

2. 実験手法

本研究では、最大103 T のパルス磁場下で4.2 K および2 K における BIP-TENO の磁化測定を行なった。磁化測定の磁場発生には破壊型磁場発生法のひとつである一巻きコイル法を用いた。磁化測定にはピックアップコイルによる電磁誘導法の手法を用いた。これは、試料が外部磁場によって磁化した際、磁化が時間の関数として $M(t)$ と表せるが、その時間による微分 $dM(t)/dt$ を検出する手法である。ただし、パルス磁場では磁場 B も時間の関数であるため、 $dB(t)/dt$ がバックグラウンド信号として重々するため、その成分を打ち消すための工夫が必要である。図2に測定で用いたピックアップコイルと試料位置の概略図を示す。 $dB(t)/dt$ 信号が打ち消されるように平行に逆向きにコイルを巻き、片側のみに試料を入れることにより試料の $dM(t)/dt$ 信号のみを取り出す。実際の測定では、2つのコイルが完全に同一ではないため、バックグ

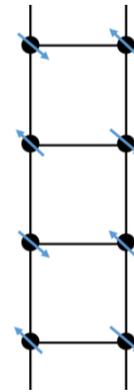


図1. 2本足スピンラダー

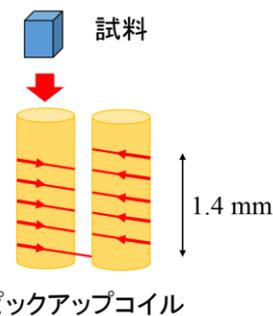


図2. 電磁誘導法の概略図

ラウンドを完全に差し引くことができない。そのために左右それぞれに試料を入れ 2 回の測定を行ない、残されたバックグラウンド成分を除去する。

また、物性研究所の金道研究室との共同研究として、非破壊型パルスマグネットを用いた最大 62 T の磁気熱量効果測定も行なった。サンプルの温度測定にはセルノックス温度計を用いた。

磁化測定、磁気熱量効果測定どちらも単結晶試料を用い、結晶の c 軸方向に磁場を印加した。

3. 結果と考察

図 3 は一巻きコイル法で得られた初期温度 4.2 K での磁化の磁場微分(dM/dB)の値を横軸

を磁場にとってプロットしたものである。磁場上昇時、下降時ともにそれぞれ 4 つのピークが観測された。これらのピーク磁場の値を表 1 にまとめた。40 T 付近のピークは磁化曲線においてもこのピークの直後から磁化プラトーのようなふるまいを示すことから、1/4 プラトーと考えられる。本研究ではさらに高磁場領域において、磁場上昇時、下降時ともに 55、70、95 T 付近に磁化のとびを再現性よく観測することに成功した。図 4 は、磁場下降時の dM/dB 信号を積分することで得た磁化曲線である。縦軸のエラーバーは、本研究における複数回の実験結果から見積もった大凡の大きさである。磁化曲線においても dM/dB のピークを示す磁場の直後に磁化の値が一定になるようなふるまいを示す領域が見られることがわかる。実験精度の問題からこれまでに行なった磁化測定からはプラトーが飽和磁化の何分の 1 であるかの評価ができていないが、観測された磁場領域が理論計算によって指摘されている[6]、1/2、3/4 プラトー及び磁化の飽和に対応する可能性があるものと考えている。

表 1. dM/dB のピーク値

	H _{C1}	H _{C2}	H _{C3}	H _{C4}
磁場上昇時	38 T	53 T	67 T	90 T
磁場下降時	40 T	57 T	77 T	94 T

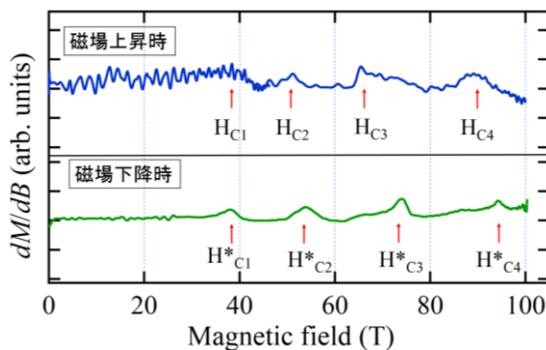


図 3 BIP-TENO の磁化の磁場微分

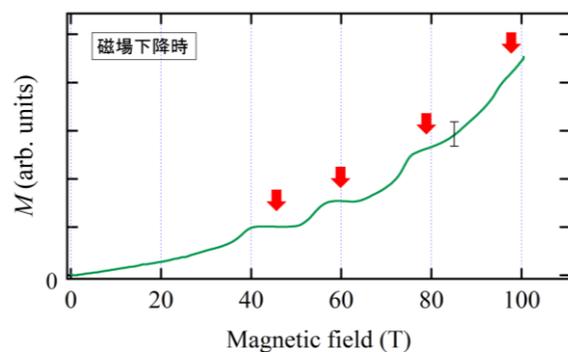


図 4. 磁化曲線

先行研究での非破壊パルスマグネットを用いた磁化測定では 1/4 プラトーは 40 T から 66 T まで続いており、55 T 付近で磁化のとびが観測された本研究での一巻きコイル法での結果と矛盾している。55 T 付近の磁化のとびは一巻きコイル法での条件を変えた測定、および異なるサンプルの測定においても観測されており本質的な現象であると考えている。この原因は未だ明らかになっていないが、数ミリ秒の磁場発生時間の非破壊型パルス磁場と数マイクロ秒の磁場発生時間である一巻きコイル法の磁場発生時間の違いが異なる結果を与えているため、マイクロ秒での磁化過程はなんらかの非平衡現象を捉えているものと考えた。具体的には(a)非破壊型パルス磁場は磁場の発生時間が長いために周りとの熱交換をするため、等温過程に近い条件での測定。一方、一巻きコイル法は磁場発生時間が短いため、熱交換が起こる前に測定が完了し、断熱条件に近い条件で測定しており、その温度条件の違いが磁化測定の結果に違いを与えている。(b)磁場を印加した際に構造相転移が起こっており、一巻きコイル法では構造相転移が起こる前に測定が完了するために結果が異なっている。この(a)、(b)の 2 つの可能性を考えた。

(a)の仮説を明らかにするために、非破壊型マグネットを用いて磁気熱量効果の測定を行なった。磁場印加前の温度を 2.0 K とし、最高磁場を変えたときの、磁気熱量効果測定の結果を図 5 に示す。この測定ではミリ秒の非破壊パルス磁場を用いているが、試料周りを断熱条件にする工夫が成されている。図から、12 T と 42 T で温度が減少から上昇に転じるふるまいが観測され

た。これらはそれぞれ、スピングャップが閉じる磁場、1/4 プラトーへ入る磁場とほぼ一致している。さらに 42 T からの発熱は 57 T まで続くことが観測された。この結果は 57 T が 1/4 プラトーのほぼ中心であることを示唆している。これらのことから、断熱条件で磁場を加えても、55 T 近傍で磁化の異常を発現することはなく、また、磁気熱量効果による温度変化もたかだか 1 K 程度と小さいことが分かった。このことから一巻きコイル法と非破壊型マグネットの結果の違いは(a)が原因ではないということが明らかになった。

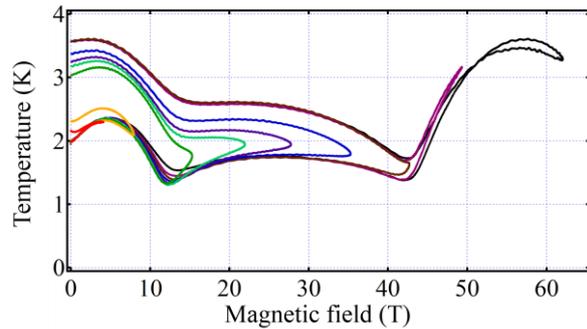


図 5. BIP-TENO の磁気熱量効果測定の結果

(b)についてはまだ詳しいことは明らかになっていないが、磁気熱量効果測定では 0~40 T まで発熱するエネルギー散逸過程がみられた。これは磁場を印加することによりなんらかの不可逆的な現象が起きていることを強く示唆しており、磁場による格子変形が起こっている可能性がある。今後は、この不可逆的な現象が格子変形によるものであるのか実験的に明らかにする必要がある。

4. 結論

100 T を超える磁場下で、 $S = 1$ のスピんラダー系物質 BIP-TENO の磁化測定を一巻きコイル法を用いて行なった。この測定から磁場上昇時、下降時ともに dM/dB 曲線において 4 つの明確なピークを観測することに成功した。磁化曲線においてもこれらのピークの直後に磁化が一定になるような 4 つの領域が見られ、これらはそれぞれ 1/4、1/2、3/4 プラトー及び磁化の飽和に対応する可能性がある。また、非破壊型パルスマグネットを用いて磁気熱量効果測定を行ない、スピングャップが閉じる磁場と 1/4 プラトーへの転移磁場で明瞭な磁気熱量効果を観測した。磁化測定で観測された dM/dB における 55 T 付近のピークは先行研究では観測されておらず結果に不一致があるが、磁気熱量効果測定の結果から磁場を印加することにより 40 T までの磁場において何らかの不可逆的な現象が起きていることが分かった。これより、磁場による格子変形とその応答時間と磁場掃引速度の関係が、過去のミリ秒パルス磁場での実験と本研究のマイクロ秒パルス磁場の実験との結果の違いを説明できる可能性があると結論される。

- [1]E. Dagotto, T. M. Rice, *Science*, 271,618 (1996).
- [2]M. Uehara, J. Akimitsu, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 1008 (2000).
- [3]M. Azuma, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 73, 3263 (1994).
- [4]K. Katoh, Y. Hosokoshi, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 1008 (2000).
- [5]K. Katoh, Y. Hosokoshi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Sol.* 63, 1277 (2002).
- [6]T. Sakai, *et al.*, *Physica B* 329, 1203 (2003).

【論文・学会発表】

1. 第 11 回強磁場フォーラム 「100 T を超える強磁場下での $S = 1$ スピンラダー系物質 BIP-TENO の磁化過程」。
2. 日本物理学会第 70 回年次大会 「100 T を超える強磁場下での $S = 1$ スピンラダー系物質 BIP-TENO の磁化過程」。
3. 11th Research in High Magnetic Fields “Magnetization process of $S = 1$ spin ladder compound BIP-TENO in high magnetic fields up to 100 T”
4. 第 70 回日本物理学会 2015 年秋季大会 「 $S = 1$ スピンラダー系物質 BIP-TENO の超強磁場磁化測定」
5. 物性研短期研究会 (スピン系物理の深化と最前線) 「 $S = 1$ スピンラダー系物質 BIP-TENO の磁化過程と磁気熱量効果」